ÜBER EINIGE NEUE DERIVATE

DER

KROKON- UND LEUCONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

AUGUST ROTH

AUS WIESBADEN.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1898.

ÜBER EINIGE NEUE DERIVATE

DER

KROKON- UND LEUCONSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

AUGUST ROTH

AUS WIESBADEN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WIESBADEN.

DRUCK VON RUD. BECHTOLD & COMP.

1898.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0173

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium von Herrn Professor Nietzki in Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor R. Nietzki, für den bewährten Rat, den er mir während der Ausführung meiner Arbeit zu teil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

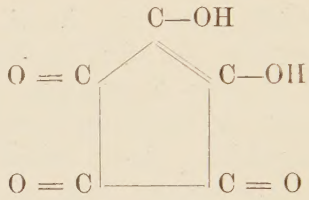
Einleitung.

Vorliegende Arbeit hatte zum Zweck, die Reduktionsprodukte der Krokonsäure, die schon vor längerer Zeit bekannt waren, da Zweifel in deren Konstitution aufgetaucht waren, genauer zu untersuchen, und ebenso die Konstitution der Krokonsäure selbst zu ergründen. Bevor jedoch über die Untersuchung in diesem Sinne berichtet wird, sei es gestattet, einen kurzen Ueberblick über den Stand der Untersuchungen bis zu dieser Zeit zu geben.

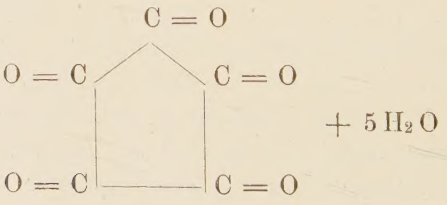
Im Jahre 1825 entdeckte Gmelin in den Rückständen, welche sich früher bei der Kaliumdarstellung nach der Wöhler-Brunner'schen Methode reichlich bildeten, einen sehr explosiven Körper, wie wir jetzt wissen, das Kohlenoxydkalium, das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols, der bei schlecht geleiteten Operationen manchmal allein entstand, sodass man gar kein Kalium erhielt, und der die Röhren der Destillationsapparate verstopfte und hierdurch zu gefährlichen Explosionen Veranlassung gab. Dieser Körper nun geht beim Behandeln mit Kalilauge unter Einwirkung des Luftsauerstoffs in ein schön gelb gefärbtes Salz über, das er krokonsaures Kali nannte. Er gab eine Brutto-Formel für den Körper, ebenso spätere Forscher, Will, Lerch und Basarow, jedoch vermochten sie nicht, eine Konstitutionsformel aufzustellen. Erst Nietzki und Benkiesser ist dies im Jahre 1885 gelungen, indem sie die nahe Beziehung desselben zu den Chinonen auffanden. Die Krokonsäure bildet sich nämlich aus den meisten sechsfach substituierten Benzolderivaten durch Oxydation in alkalischer

Lösung, beispielsweise aus dem Triamidophloroglucin, dem Hexaoxybenzol und namentlich aus dem Tetraoxydiamidobenzol durch Behandlung mit Kaliumcarbonat und Braunstein beim Erwärmen.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, tritt ein Kohlenstoffatom aus dem Benzolkern aus, indem der Sechsring in einen solchen mit nur fünf Kohlenstoffatomen übergeht und es entsteht Krokonsäure, der folgende Formel zukommt, bei der jedoch die Stellung der Hydroxylgruppen, für die zwei Möglichkeiten vorhanden sind, noch unentschieden ist.



Dass die Krokonsäure thatsächlich ein Fünfring ist, ergiebt sich hauptsächlich aus ihren Beziehungen zur Leuconsäure, die zwei Wasserstoffatome weniger als die Krokonsäure enthält, und aus ihr leicht durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht. Diese enthält nun fünf Sauerstoffatome, die alle nach Art der Ketone reagieren, und sich zum Beispiel alle durch die Isonitrosogruppe ersetzen lassen, so dass sich ein Pentoxim bildet. Fünf solcher Ketogruppen lassen sich aber in offener Kette gar nicht verketten, so dass dieselben notgedrungen ringförmig verbunden sein müssen, dass also die Leuconsäure ein Pentaketopentamethylen darstellt, dem folgende Konstitution zukommt.



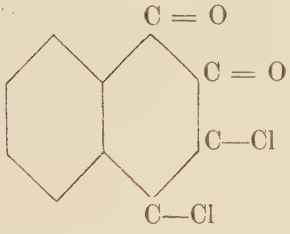
Ferner besitzen alle bis jetzt bekannten Chinone eine ringförmige Bindung, weshalb man dies auch von der Krokonsäure als wahrscheinlich annehmen muss, und sie muss sich so von einem bis jetzt noch unbekannten Kohlenwasserstoff $C_5\ H_6$ ableiten, wie die aromatischen Chinone vom Benzol.

Ein weiterer Grund ist der, dass sich die Rhodizonsäure durch Einwirkung von Alkali unter Wasseraufnahme in Krokonsäurehydrür und Kohlensäure spaltet.

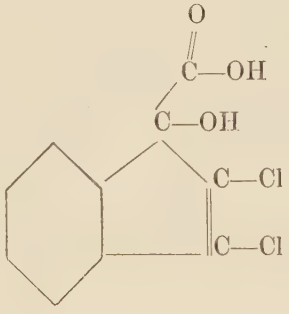
Zincke hat denselben Vorgang, die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms, sodass aus einem Sechsring ein Fünfring entsteht, am Dichlor-β-naphthochinon beobachtet, und eine Erklärung für diesen Vorgang gegeben.

Behandelt man dies nämlich mit Alkali, so geht es in eine Oxycarbonsäure über, welche beim Oxydieren Kohlensäure und Wasserstoff abspaltet, sodass sich ein Keton bildet.

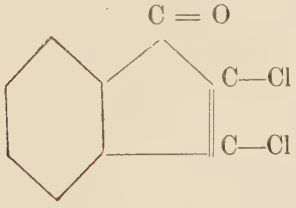
1.



2.

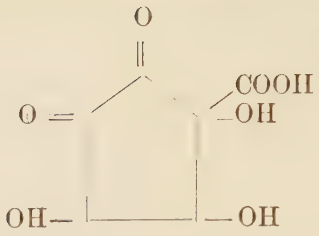


3.



Analog ist die Bildung der Diphenylenglycolsäure aus Phenanthrenchinon.

Eben denselben Vorgang hat man bei der Umwandlung der Rhodizonsäure anzunehmen, indem durch die Einwirkung der Kalilauge zuerst eine Oxycarbonsäure der Formel



entsteht, welche jedoch, wie die anderen bis jetzt bekannten Chinoncarbonsäuren, unbeständig ist und sich in Kohlensäure und Krokonsäurehydrür spaltet.

Rhodizonsäure $C_6O_4(OH)_2 + H_2O = C_6H_4O_7$

$C_6H_4O_7 = C_5H_4O_2 + CO_2$.

Die Stellung der Hydroxylgruppen in der Krokonsäure ist von der Stellung derselben in der Rhodizonsäure abhängig, deren Konstitution jedoch noch nicht sicher festgestellt ist.

Wird krokonsaures Kali und Jodwasserstoffsäure erwärmt, so entsteht ein Reduktionsprodukt der Krokonsäure, dem man die Formel $C_5H_4O_5$ zuschrieb. Ferner soll mit schwefliger Säure ein zweites Reduktionsprodukt entstehen, auch $C_5H_4O_5$, dem Nietzki den Namen Hydrokrokonsäure zulegte.

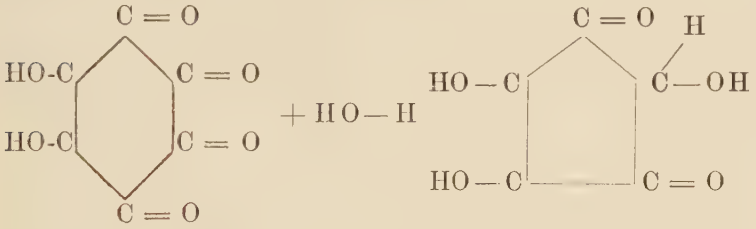
In dieser Arbeit wurde zunächst die Untersuchung dieser Körper, auf Veranlassung von Herrn Professor Nietzki, von neuem aufgenommen, deren Verlauf in Folgendem mitgeteilt wird.

Das Ausgangsmaterial, sowohl das krokonsaure Kalium, als auch die Leuconsäure, wurde nach dem von Nietzki und seinen Mitarbeitern wiederholt beschriebenen Verfahren, durch Oxydation von Tetraoxydiamidobenzol mit Braunstein und Kaliumcarbonat, dargestellt.

Die Reduktionsprodukte der Krokonsäure.

Bei der Behandlung des rhodizonsauren Natriums mit Alkalilauge entsteht, selbst bei vollständigem Ausschluss des Luftsauerstoffes, ein Reduktionsprodukt der Krokonsäure, welches sich bei Luftzutritt und beim Erwärmen in Krokonsäure selbst verwandelt. Nach Analysen[1]) und der Bildungsweise kann diesem Körper nur die Formel $C_5H_4O_5$ zukommen.

Die Reaktion bei der Behandlung der Rhodizonsäure mit Alkali muss nämlich so verlaufen, dass sich Wasser addiert und Kohlensäure austritt, und dem entstehenden Körper kommt dann nachstehende Formel zu, die der Nichtbildung von Azinen Rechnung trägt.



Durch die Bildung dieses Körpers aus Rhodizonsäure ist die Konstitution derselben als Orthooxydichinon ernstlich in Erwägung gezogen worden, hauptsächlich aus dem Grunde, weil das entstehende Reduktionsprodukt der Krokonsäure, das man mit der Hydrokrokonsäure von L e r c h identisch annahm, keine Azine bildet, was nur möglich ist, wenn die Rhodizonsäure ein Ortho- und nicht, wie man zuerst annahm, ein Para-Oxyderivat ist.

Nun hatte L e r c h durch Reduktion der Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure einen Körper erhalten, dem er den Namen Hydrokrokonsäure beilegte. Wie schon erwähnt, ist dieser bis

[1]) B. B. 20. 1619.

jetzt als identisch mit dem soeben beschriebenen Produkt aus der Rhodizonsäure angesehen worden.

Lerch stellte bei seinen Versuchen das Kaliumsalz dieses Körpers dar, doch benutzte er bei seinen Untersuchungen, wegen der Unbeständigkeit desselben, das Baryumsalz. Spätere Forscher stellten auch stets dieses Baryumsalz dar. Nietzki analysierte [1]) dasselbe ebenfalls und gelangte nach zahlreichen Versuchen zu der Formel $(C_5 O_5)_2 Ba_3$, eine Analyse, nach der dem freien Hydrokörper die Formel $C_5 H_3 O_5$ zukommt, die also doppelt genommen werden muss, damit sie dem Gesetz der paren Atomzahlen Rechnung trage, also $C_{10} H_6 O_{10}$.

Da jedoch auch er diesen Körper mit dem aus Rhodizonsäure entstehenden für identisch hielt, dem die Formel $C_5 H_4 O_5$ zukommen muss, so hielt er seine Analyse für falsch, wohl auch teils aus dem Grunde, weil das Baryumsalz beim Umkrystallisieren etwas Baryum verlor.

Ferner erhielten Nietzki und Benkiesser durch Behandeln von krokonsaurem Kali mit schwefliger Säure einen Körper, den sie auch für ein Reduktionsprodukt der Krokonsäure hielten, und dem sie nach ihren Untersuchungen die Formel $C_5 H_4 O_5$ geben zu müssen glaubten.

Es waren also nach ihrer Ansicht zwei isomere Körper vorhanden, beide mit der Bruttoformel $C_5 H_4 O_5$.

Nietzki änderte den Namen Hydrokrokonsäure, den Lerch dem Körper gegeben hatte, welcher mit Jodwasserstoffsäure entsteht, um in Krokonsäurehydrür; den anderen Körper, erhalten durch schweflige Säure, nannte er Hydrokrokonsäure. — Diese Produkte wurden von neuem untersucht und zunächst das Krokonsäurehydrür von Nietzki auf folgende Weise dargestellt.

Krokonsäurehydrür.

1 Teil krokonsaures Kali wurde mit 6—8 Teilen einer bei 127° siedenden Jodwasserstoffsäure, die durch Zersetzen von Schwefelwasserstoff durch Jod dargestellt war, zusammen-

[1]) B. B. 19. 298.

gebracht. Erwärmt man dasselbe längere Zeit auf dem Wasserbade, so findet eine starke Abscheidung von Jod statt. Lässt man erkalten und längere Zeit stehen, so findet man am Boden grosse, weisse Krystalle abgeschieden. Man giesst von diesen ab und wäscht dieselben mit einer wässerigen Schwefligsäurelösung; ebenso verfährt man mit der abgegossenen jodhaltigen Flüssigkeit, bis sie entfärbt ist und filtriert dann die suspendierten Krystalle.

Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich und lassen sich aus Wasser in prächtiger, grosser Gestalt durchsichtig erhalten, in Formen, die denen des monoklinen Systems entsprechen.

Sie wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, dem etwas schweflige Säure zugesetzt war, zerrieben und bei 100° getrocknet. Hierbei verlieren sie Wasser und werden undurchsichtig, auch durch Oxydation etwas gelblich gefärbt. Nach dem Trocknen bis zu konstantem Gewicht wurde der Körper im Schiffchen mit Sauerstoff verbrannt. Die Analyse ergab folgende Zahlen

	Gefunden:		Berechnet für $C_5 H_3 O_5$:
	I.	II.	
C	41,82 %	41,78 %	41,96 %
H	2,36 „	2,27 „	2,09 „

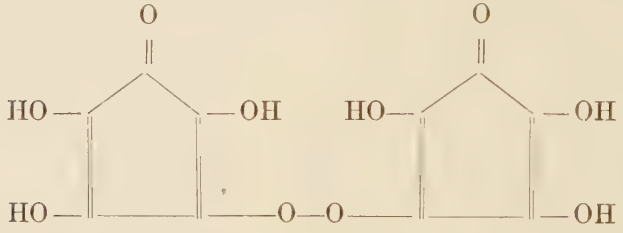
I. 0,2597 gr Substanz gaben 0,3982 gr Kohlensäure und 0,0552 gr Wasser.

II. 0,3200 gr Substanz gaben 0,4903 gr Kohlensäure und 0,0653 gr Wasser.

Wie man hieraus ersieht, stimmen die Zahlen auf einen Körper von der Bruttoformel $C_5 H_3 O_5$, sie geben also dasselbe Resultat, das auch Nietzki beim Analysieren des Baryumsalzes erhalten hatte. Dem Körper kann daher nach dem Gesetz der paren Atomzahlen nur die doppelte Formel zukommen, das ist $C_{10} H_6 O_{10}$. Dass sich ein solcher Körper bildet, ist eigentlich nicht zu verwundern, bilden doch die meisten Ketone solche Uebergangsprodukte. Man braucht sich nur an die Pinakone in der Fettreihe, ferner an das Benzpinakon, und hauptsächlich an das Chinhydron, das Zwischen-

glied des Chinons zum Hydrochinon zu erinnern. Er steht also zur Krokonsäure in derselben Beziehung, wie das Hydrochinon zum Chinon.

Versetzt man die wässerige Lösung des Hydrürs mit Chlorbaryum, so fällt das Baryumsalz mit gelbbrauner Farbe aus, das wesentlich dunkler gefärbt ist, als das der Krokonsäure, was etwas wunderbar erscheint. In Säuren ist es löslich und kann mit Ammoniak wieder ausgefällt werden. Durch diese Eigenschaft, in Säuren löslich zu sein, unterscheidet es sich von dem krokonsauren Baryum. Es ist dasselbe Baryumsalz, das die früheren Forscher durch Reduktion des krokonsauren Kalis mit Jodwasserstoffsäure erhielten. Das Baryumsalz des Reduktionsproduktes der Krokonsäure aus Rhodizonsäure ist etwas heller gefärbt, als das soeben beschriebene, ist ihm jedoch sonst ähnlich, namentlich, da es auch in Säure löslich ist und durch Alkalien gefällt wird. Dem neuen Körper kommt vielleicht folgende Konstitutionsformel zu:



Er bildet kein Azin, wie das die Formel auch verlangt. Bekanntlich gehen 2 benachbarte Ketongruppen oder Orthochinone mit Orthodiaminen Kondensationen unter Austritt von 2 Molekülen Wasser ein, die man bei jenen Chinoxaline, bei diesen Azine genannt hat. Wie aus dieser Formel ersichtlich, sind hier keine Orthochinongruppen mehr vorhanden, sodass die Nichtbildung von Azinen gerechtfertigt erscheint.

Zur weiteren Untersuchung des vorliegenden Körpers wurde der Versuch gemacht, ein Acetylprodukt darzustellen.

Hexaacetylkrokonsäurehydrür.

Wie bekannt, ist es bis jetzt nicht gelungen, die Krokonsäure zu acetylieren.

Behandelt man das soeben beschriebene Reduktionsprodukt mit Essigsäureanhydrid, so findet keine Einwirkung statt und beim Erwärmen nimmt die Lösung keine erfreuliche Farbe an. Fügt man jedoch dem überschüssigen Essigsäureanhydrid etwas Phosphorpentachlorid zu, so tritt Reaktion ein. 1 gr des Körpers wurde mit 5 gr Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt und etwas Phosphorpentachlorid zugefügt. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit klar, indem sich das Krokonsäurehydrür auflöst, und bald darauf scheiden sich feine, weisse, nadelförmige Kryställchen ab. Nach dem Erkalten giesst man vorsichtig in Wasser, filtriert sodann und wascht mit wenig Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol und Aether.

Der neue Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und scheidet sich daher vollständig aus dem Essigsäureanhydrid aus. Er konnte daher auch nicht weiter umkrystallisiert werden, doch bürgte sein Aussehen für seine Reinheit, zumal er aus vollständig reinem Material hergestellt war. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Beim Trocknen bei 100° wird der Körper etwas gelblich und scheint sich, wie alle diese Reduktionsprodukte, leicht zu oxydieren. Er ist daher auch nicht unverändert schmelzbar. Im Sauerstoffstrom verbrannt, ergab die Analyse die für ein Hexaacetylprodukt verlangten Zahlen.

I. 0,2424 gr Substanz gaben 0,4325 gr Kohlensäure und 0,0770 gr Wasser.

II. 0,2316 gr Substanz gaben 0,4127 gr Kohlensäure und 0,0727 gr Wasser.

Berechnet für das Hexaacetylprodukt:			Gefunden:	
	I.	II.	I.	II.
C	49,07 %		48,66 %	48,59 %
H	3,34 „		3,52 „	3,48 „

Nun liegen die Zahlen für die verschiedenen Acetylprodukte sehr nahe zusammen, z. B. verlangt die nächst niedere Formel mit 5 Acetylgruppen $C_{10}O_{10}H\,5(CH_3—CO)$ 48,38% C und 3,22% H, doch ist diese Formel wenig wahrscheinlich.

Um aber ganz sicher zu gehen, wurde eine Essigsäurebestimmung ausgeführt, indem das Acetylprodukt mit Kalihydrat verseift wurde. Dann wurde Phosphorsäure in der Kälte zugegeben und die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben, und das Destillat mit normaler Kalilauge titriert.

I. Angewandt wurden 1,4007 gr Substanz.
Destillat war 1000 cc.

Auf 500 cc wurden 7,9 cc normale Kalilauge verbraucht, also 1000 cc = 15,8 cc für 1,4007 gr.

Dies entspricht einem Gehalt von 67,65% Essigsäure.

II. Angewandt 0,5110 gr Substanz.
Destillat 1000 cc.

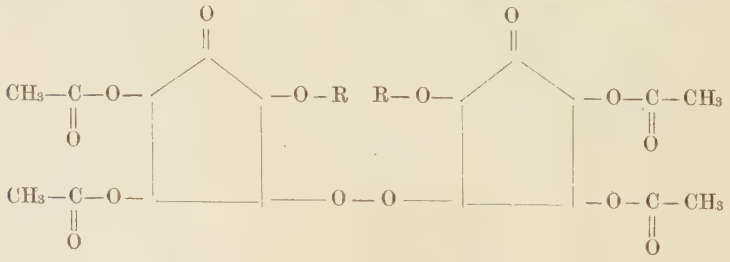
Auf 500 cc wurden im Mittel 28,8 cc $^1/_{10}$ normal. Kalilauge verbraucht = 57,60 cc für 1000 cc.

Dies entspricht 67,63% Essigsäure.

Verlangt für 6 Acetylpruppen:	Gefunden:
66,91% Essigsäure.	I. 67,65% u. II. 67,63%.

Die nächst niedere Formel (5 Acetylgruppen) verlangt 60,49% und die nächst höhere Formel (7 Acetylgruppen) verlangt fast genau 72%.

Somit ergeben diese Analysen mit vollkommener Schärfe, dass sämtliche 6 Wasserstoffatome des Hydrürs durch Acetylgruppen ersetzt sind, dass also der Körper ein Hexaacetylkrokonsäurehydrür ist, dem folgende Konstitution zukommt.



Molekulargewichtsbestimmungen konnten bei beiden Körpern nicht ausgeführt werden, da sie in keinem der für die Bestimmung geeigneten Lösungsmittel genügend löslich sind.

Phenylhydrazon des Krokonsäurehydrürs.

Eine alkoholische Lösung von Krokonsäurehydrür wurde mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin behandelt. Die farblose Flüssigkeit färbt sich dunkler, und bald scheidet sich ein schön hellgelb gefärbter Körper ab. Unter dem Mikroskop betrachtet, bestand derselbe aus kleinen, öltropfartigen Gebilden, die man nicht wohl für Krystalle ansehen konnte. Der Körper ist in Alkohol und Wasser beim Erwärmen löslich zu einer braunen Flüssigkeit, in Äther und den meisten anderen Lösungsmitteln unlöslich. Bei dem Versuch, ihn umzukrystallisieren, färbt er sich jedoch immer dunkler und verschmiert schliesslich vollständig. Auch beim Behandeln des Hydrürs in wässeriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin konnten ebenfalls keine günstigeren Resultate erzielt werden, sodass die Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden mussten.

Dieser Misserfolg ist wohl der leichten Oxydierbarkeit des Krokonsäurehydrürs zuzuschreiben, zumal das Phenylhydrazin leicht oxydierend wirkt und so der entstandene Körper leicht in das Hydrazon der Krokonsäure übergeht.

Ester des Krokonsäurehydrürs.

Durch Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung des Krokonsäurehydrürs wird das violette Silbersalz ausgefällt. Es wurde mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther gewaschen. Dann wurde es in Alkohol suspendiert und hierzu mehr als drei Moleküle Äthyljodid zugegeben.

Erwärmt man dies Gemenge auf dem Wasserbad am Steigrohr, so setzt sich das Silbersalz bald zu Silberjodid um. Nach einiger Zeit wurde filtriert und das Filtrat eindunsten gelassen. Es schied sich jedoch dann ein gelbgefärbter Körper ab, der nicht gut ein Äther sein konnte.

Bekanntlich gelangt man bei der Krokonsäure auch zu keinen besseren Resultaten. Haanen, welcher den Diäther der Krokonsäure in Händen zu haben glaubte, konnte ihn jedoch nicht analysieren.

Diese Versuche wurden wiederholt, indem vollkommen trockenes, krokonsaures Silber mit getrocknetem Silberjodid, in absolutem Alkohol suspendiert, behandelt wurde. Schon bei gelindem Erwärmen setzt sich das krokonsaure Silber zu Jodsilber um, aber ein Äther konnte nicht erhalten werden.

Die weitere Untersuchung über den Äther des Krokonsäurehydrürs wurde deshalb auch aufgegeben.

Hydrokrokonsäure von Nietzki.

Wenn eine konzentrierte Lösung von krokonsaurem Kali mit schwefliger Säure behandelt wird, so soll, wie anfangs erwähnt, ein zweites Reduktionsprodukt derselben entstehen, das isomer mit dem, durch Jodwasserstoff erhaltenen sein sollte, also die Formel $C_5 H_4 O_5$ haben soll, und dem Nietzki den Namen Hydrokrokonsäure beilegte. Dieser Versuch wurde wiederholt, indem in eine konzentrierte wässerige Lösung gasförmige schweflige Säure eingeleitet wurde, bis die Lösung sehr stark danach roch. Hierdurch wird die Flüssigkeit entfärbt und nach längerer Zeit krystallisiert ein fast weisser Körper in kompakten Krystallen.

Wenn sich dieser Körper am Boden abgeschieden hat, so beginnt eine Abscheidung von Krystallen an der Oberfläche von neuem, die gelblicher gefärbt sind und feine leichte Nadeln bilden.

Zuerst wurde angenommen, dass beide Körper identisch seien und dass der letztere durch Oxydation an der Luft gelblich gefärbt sei, und, weil später aus verdünnterer Lösung krystallisiert, eine andere Krystallform angenommen hätte. Bald konnte jedoch kein Zweifel mehr sein, dass zwei verschiedene Substanzen vorlagen.

Sie konnten relativ leicht durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden, sind jedoch sonst in ihrem Verhalten vollkommen ähnlich. Sie wurden getrennt filtriert und beide mit schwefliger Säure gewaschen. Das Verhalten der beiden Körper, das in Folgendem beschrieben wird, ist beiden gemeinsam.

In Alkohol sind sie unlöslich und können aus ihrer wässerigen Lösung damit ausgefällt werden. Sie werden ausserordentlich leicht in Krokonsäure zurückverwandelt, schon beim Liegen an der Luft; übergiesst man sie mit Kalilauge, so ver-

wandeln sie sich sofort in krokonsaures Kali, ebenso beim Erwärmen ihrer Lösung, oder wenn man sie trocknen will. Versetzt man die Lösung mit Chlorbaryum in der Kälte, so entsteht nur ein Niederschlag von krokonsaurem Baryt; filtriert man und erwärmt sodann, so fällt krokonsaurer Baryt aus. Erhitzt man den Körper oder versetzt mit Säuren, so entweicht schweflige Säure.

Professor Nietzki war schon seit längerer Zeit zu der Ansicht gelangt, dass der Körper vielleicht eine Sulfosäure sei, dass er also, wie das Eigenschaft aller Ketone ist, schweflige Säure resp. saures schwefligsaures Kalium addiert habe. Daraufhin wurde denn auch zunächst der vollkommen weisse Körper untersucht.

Die kompakten Krystalle wurden mit etwas Fliesspapier abgepresst, und, nachdem sie fein zerrieben waren, im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Wie schon erwähnt, war an Umkrystallisieren und Trocknen durch Wärme nicht zu denken, da sie sich beim geringsten Erwärmen zersetzen, indem sie schweflige Säure abgeben. Sie trockneten jedoch sehr rasch in Exsiccator. Die Substanz wurde zuerst auf ihren Schwefelgehalt untersucht, indem verschiedene Bestimmungen, teils im Rohr, teils im offenen grossen Kolben mit roter rauchender Salpetersäure ausgeführt wurden. Thatsächlich enthielt der Körper Schwefel, und zwar wurden nachstehende Zahlen gefunden:

I. Angewandt 0,3785 gr Substanz. Gef. 0,3567 gr $BaSO_4$ = 12,92% S.
II. „ 0,4808 „ „ „ 0,4640 „ „ = 13,14% S.
III. „ 0,2280 „ „ „ 0,2132 „ „ = 12,83% S.
IV. „ 0,4698 „ „ „ 0,4700 „ „ = 13,74% S.

Die letzte Bestimmung wurde im Rohr ausgeführt.

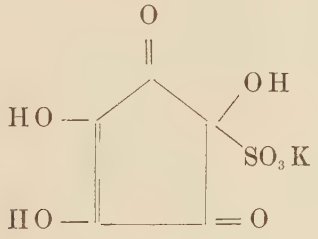
Ausserdem enthält der Körper noch Kalium. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,6517 gr Substanz gaben 0,2000 gr KCl = 16,09% K.
II. 0,2354 „ „ „ 0,0798 „ K_2SO_4 = 15,19% K.

Bei der Verbrennung im geschlossenen Rohr mit Bleichromat ergaben 0,2850 gr Substanz 0,2325 gr Kohlensäure und 0,0520 gr Wasser, also C = 22,25%, H = 2,03%.

Die Zahlen stimmen, wenn auch nicht zweifellos, doch nur auf eine Sulfosäure, bei der sich an ein Sauerstoffatom Kaliumbisulfit addiert hat.

Man muss annehmen, dass sich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf krokonsaures Kalium Monokaliumsulfit bildet, das sich an ein Sauerstoffatom addiert; das zweite Kaliumatom wird von der schwefligen Säure als stärkere Säure in Beschlag genommen, indem sich auch Bisulfit bildet, das sich aber nicht addiert. Dann käme dem Körper folgende Formel zu, bei der jedoch die Stellung der Sulfogruppe unentschieden sein soll.



Das Molekulargewicht ist 262 und die Bruttoformel $C_5 O_8 H_3 SK$. Diese verlangt:

C	22,90 %	und	gefunden	ist	22,25 %	
H	1,17 „	„	„	„	2,03 „	
S	12,21 „	„	„	„	13,74 „	(Rohr)
K	14,88 „	„	„	„	15,19 „	

Nun ist der Schwefelgehalt ziemlich höher, als verlangt wird, was sich wohl daher erklärt, dass der Körper durch etwas Monokaliumsulfit verunreinigt ist.

Wenn auch die Analysen nicht vollständig beweisend für eine Sulfosäure sind, so war Aussicht auf genauere Zahlen bei einem solch unbeständigen Körper zu gering, sodass hiermit die Untersuchungen abgebrochen wurden.

Zur Genüge wird jedenfalls bewiesen, dass der Körper nicht, wie bisher angenommen wurde, ein Reduktions-, sondern ein Additionsprodukt ist, dessen Schwefelgehalt bisher übersehen wurde. Nietzki und Benkiesser, welche seiner-

zeit diesen Körper analysierten[1]), fanden, dass zur Bildung dieses Körpers 2 Wasserstoffatome auf 1 Mol. Krokonsäure verbraucht werden. Sie bestimmten nämlich durch Titration mit Jodlösung den Verlust an schwefliger Säure bei einer Lösung, die auf krokonsaures Kalium eingewirkt hatte, nach einem notwendigen komplizierten Verfahren. Aber eben diese Resultate zeigen, dass der Körper ein Mol. Kaliumbisulfit addiert hat, da ein Molekül 2 Atomen Wasserstoff entspricht.

Die zweite oben erwähnte Substanz zeigt genau dieselben Eigenschaften, wie die beschriebene. Der Körper krystallisiert in schönen, kleinen gelblichweissen Nädelchen von bedeutend geringerem spezifischen Gewicht, als dem des ersten Körpers.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,2331 gr Substanz ergaben 0,1905 gr $BaSO_4$ = 11,22% S.
0,2080 „ „ „ 0,1210 „ K_2SO_4 = 26,07% K.
0,2471 „ „ „ 0,1040 „ Kohlensäure und
0,0456 gr Wasser, gleich 11,48% C und 2,05% H.

Die Verbrennung wurde im Bajonettrohr mit Bleichromat ausgeführt, die Schwefelbestimmung mit roter rauchender Salpetersäure im Rohr.

Aus dem Gehalt an Kohlenstoff berechnet sich, da fünf Kohlenstoffatome vorhanden sein müssen, das Molekulargewicht zu ca. 522. Wahrscheinlich ist der Körper eine wasserhaltige Polysulfosäure, doch lässt sich ohne zu grosse Spekulation auf den gefundenen Zahlen eine Formel nicht aufstellen. Beide Körper bilden Azine.

Durch diese Untersuchungen ist die Nichtexistenz der Hydrokrokonsäure erwiesen.

---

[1]) B. B. 19. 297.

Naphtazin der Krokonsäure.

Analog den Einwirkungsprodukten, welche durch Toluylendiamin und Krokonsäure erhalten werden, müssen sich auch ähnliche mit Orthonaphtylendiamin bilden. Zu diesem Versuch wurde zunächst o-Naphtylendiamin durch Reduktion von Orthophenylazo-β-naphtylamin dargestellt mit Zinn und Salzsäure nach der Methode Lawson.

Man bekommt so das Orthonaphtylendiamin 1. 2.

Versetzt man eine nicht zu konzentrierte Lösung von 1 Mol. krokonsaurem Kali mit 1 Mol. salzsaurem Orthonaphtylendiamin in wässeriger Lösung, so fällt sofort ein schwarzer gallertartiger Körper aus, dessen vollständige Abscheidung man noch durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad begünstigt. Der gallertartige Körper wird filtriert und mit Wasser gewaschen.

Es stellte sich bald heraus, dass alle die erhaltenen Azine ausserordentlich schwer lösliche Substanzen sind, deren Umkrystallisieren viel Schwierigkeit bereitet.

So ist auch dieser Körper in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln nur in ausserordentlich geringer Menge löslich. Er wurde schliesslich aus Eisessig umkrystallisiert, von dem er zwar auch nur sehr wenig aufgenommen wird, aus dem er jedoch in schönen, sternförmig gruppierten Nadeln erhalten wird. Ist der Körper einmal krystallinisch geworden, so ist es kaum möglich, ihn wieder in Lösung zu bekommen. Dies macht sich oft unangenehm bemerkbar, da er beim Kochen und ersten Auflösen leicht in der Flüssigkeit krystallin wird und dann alle Lösungsversuche erfolglos sind.

Der Körper hält bei 100° noch Eisessig zurück und musste daher bei 150° getrocknet werden.

Die Analyse ergab dann folgende Zahlen:

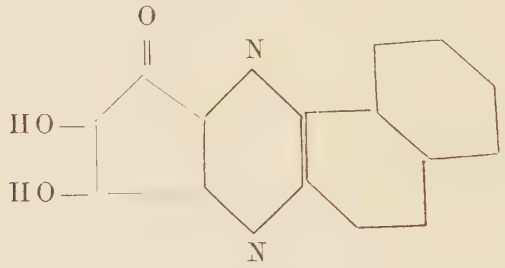
I. 0,1942 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 736,5 mm und 18° Temp. 18,42 cc Stickstoff.

II. 0,2814 gr Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 734 mm und bei 19° Temp. 26,93 cc Stickstoff.

III. 0,1809 gr Substanz lieferten 0,4533 gr Kohlensäure und 0,0632 gr Wasser.

Berechnet für das Naphtazin $C_{15}H_8O_3N_2$:		Gefunden:	
N	10,60%	I. 10,80	II. 10,82
C	68,18 „	68,34	—
H	3,03 „	3,87	—

Der neue Körper ist also das Naphtazin der Krokonsäure von folgender Konstitutionsformel:



In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violettbrauner Farbe.

Oxydationsprodukt des Krokonsäurenaphtazins.

Wie man durch Oxydation der Krokonsäure mit konzentrierter Salpetersäure zur Leuconsäure gelangt, so muss man durch Oxydation des Naphtazins der Krokonsäure ein Mononaphtazin der Leuconsäure erhalten.

Trägt man das fein zerriebene, trockene, oder das noch feuchte Naphtazin in reine konzentrierte Salpetersäure ein, so löst sich dasselbe unter Entwickelung von Stickoxyden zunächst auf, und nach einiger Zeit krystallisiert ein Körper in roten Nadeln.

Behandelt man jedoch mit Salpetersäure, die mit 2 bis 3 Teilen Wasser verdünnt ist, so findet ebenfalls Lösung des Naphtazins, aber weit langsamer statt, sodass man zur vollständigen Oxydation, nachdem noch mit etwas Wasser verdünnt

ist, auf dem Wasserbad gelinde erwärmen muss. Es scheiden sich bald gelbe Nädelchen ab.

Behandelt man dieselben mit konzentrierter Salpetersäure, so gehen sie auch in die zuerst erwähnten roten Nädelchen über. Diese können jedoch durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure nicht mehr verändert werden.

Man musste annehmen, dass durch die Salpetersäure der Körper im Naphtalinkern nitriert wird, da bei der Oxydation der Azine der Krokonsäure, die einen Benzolkern enthalten, mit konzentrierter Salpetersäure stets nur ein Produkt entsteht. Dieser rote Körper schmilzt schon im Wassertrockenkasten, was auch darauf hinweist, dass Nitrogruppen eingetreten sind. Wie später beschrieben werden wird, wurde durch Oxydation des Phenazins der Krokonsäure ein Leuconsäure-Phenazin erhalten, dessen Eigenschaften mit dem gelben Naphtazin besser übereinstimmten. Der gelbe Körper lässt sich bei 100° trocknen. So wurde er analysiert, doch konnten keine mit der Theorie übereinstimmende Zahlen erhalten werden.

0,2353 gr Substanz lieferten 0,5614 gr. Kohlensäure und 0,0890 gr Wasser.

Berechnet für das Naphtazin der Leuconsäure:	Gefunden:
C = 68,70%	65,07%
H = 2,29 „	4,20 „

Bei weiteren Versuchen, den Körper darzustellen, wurden stets beide zusammen erhalten. Da diese Oxydationsprodukte sich auch nicht durch Krystallisation reinigen oder trennen lassen, so wurden wegen der Kostspieligkeit des Materials weitere Versuche nicht unternommen.

Anilid des Dinaphtazins der Leuconsäure.

Behandelt man 1 Mol. Leuconsäure mit 2 Mol. salzsaurem Orthonaphtylendiamin in verdünnter, wässeriger Lösung, so scheidet sich ein roter, flockiger Niederschlag ab, welcher filtriert und mit warmem Wasser gewaschen wurde.

Der neue Körper ist in keinem der gewöhnlichen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Anilin, löslich, von dem er jedoch ziemlich leicht aufgenommen wird. Mit Alkohol kann man ihn aus dieser Lösung ausfällen.

Er wurde wiederholt in Anilin gelöst, und dann der Lösung soviel Alkohol zugefügt, dass er noch eben in der Wärme aufgelöst blieb. Beim Abkühlen schied er sich dann am Boden als rotes Pulver ab. In dieser Weise wurde er denn öfter umkrystallisiert und zuletzt mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Er wurde bei 165° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

Es zeigte sich jedoch durch die Analyse, dass Anilin in Reaktion getreten war, dass sich das letzte Sauerstoffatom der Leuconsäure mit den beiden Wasserstoffatomen des Anilins zu Wasser verbunden hatte und dafür der Anilinrest eingetreten ist.

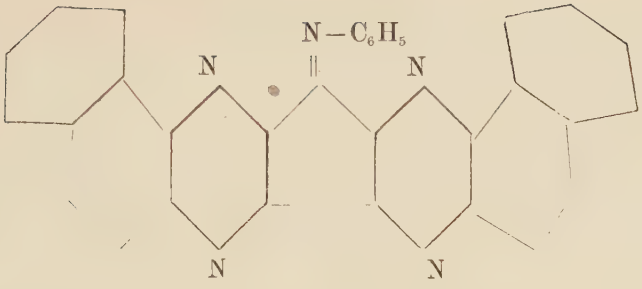
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1917 gr Substanz lieferten 0,5675 gr Kohlensäure und 0,0725 gr Wasser.

II. 0,1354 gr Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 736,5 mm und bei 21° Temp. 18,25 cc Stickstoff.

Berechnet für das Anilid:	Gefunden:
C 81,04 %	80,73 %
H 3,70 „	4,20 „
N 15,25 „	15,23 „

Der Körper ist also ein Anilid des Dinaphtazins der Krokonsäure von folgender Konstitution:



In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit einer ähnlichen violettbraunen Farbe, wie das Naphtazin der Krokonsäure. Dieses Produkt bildet einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Formel der Leuconsäure, in der alle Sauerstoffatome nach Art der Ketone reagieren.

Krokonsäure-Phenazin.

Zur Darstellung des Phenazins wurde 1 Mol. krokonsaures Kali in Wasser gelöst, und 1 Mol. einer wässerigen Lösung von salzsaurem Orthophenylendiamin zugefügt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Es entsteht dann ein schwarzer Niederschlag, dessen Abscheidung man noch durch Erwärmen unterstützt, filtriert dann und wascht mit Wasser nach.

Wie die übrigen Azine der Krokonsäure, so ist auch dieses in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus Alkohol kann es in geringer Menge krystallisiert erhalten werden. Eisessig, in dem etwas mehr löslich ist, erwies sich als das beste Krystallisationsmittel. Es wurde, aus Eisessig umkrystallisiert, in schönen kleinen, glitzernden Blättchen von grünem Flächenschimmer erhalten.

Wie das Naphtazin, so zeigt dieser Körper in noch höherem Grade die Eigenschaft, beim Kochen krystallinisch zu werden. Kocht man ihn nur ganz kurze Zeit, während man versucht, ihn in Lösung zu bringen, so geht er in schön ausgebildete schwarze Nadeln über, die sich dann überhaupt nicht mehr lösen. Dies erschwerte das Umkrystallisieren ungemein. Bei

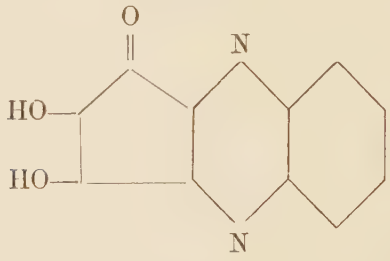
100° hält der Körper noch Eisessig zurück, und er wurde deshalb bei 160° getrocknet. Mit Bleichromat verbrannt, ergab die Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2352 gr Substanz lieferten 0,5333 gr Kohlensäure und 0,0723 gr Wasser.

II. 0,2538 gr Substanz ergaben bei einer Temperatur von 20° C. und 736 mm Barometerstand 29,40 cc Stickstoff.

Berechnet für das Phenazin der Krokonsäure:		Gefunden:
C	61,68%	61,84%
H	2,80 „	3,41 „
N	13,08 „	13,13 „

Der Körper erhält folgende Konstitutionsformel:



In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotbrauner Farbe.

Leuconsäure-Monophenazin.

Wie bei dem Naphtazin, so wurde auch hier der Versuch gemacht, ein Oxydationsprodukt des soeben beschriebenen Körpers darzustellen, und zwar das Monophenazin der Leuconsäure.

Zu diesem Zwecke wurde das Phenazin der Krokonsäure, wie es durch Vermischen von Orthophenylendiamin mit krokonsaurem Kali erhalten wird, nachdem es gut mit Wasser gewaschen war, zu einem Brei angeschlemmt und sodann in die 6—8fache Menge reiner konzentrierter Salpetersäure bei Eiskühlung eingetragen.

Das Azin löst sich unter Entwicklung von Stickoxyden auf. Sobald fast alles eingetragen ist, beginnt aus der Lösung schon der neue Körper in schönen, hellgelb gefärbten Nadeln auszukrystallisieren. Nun wird, um die Substanz für die Analyse rein zu erhalten, rasch durch ein säurefestes Filter abgesaugt. Das Filtrat, in dem sich fortwährend Krystalle bilden, wird sodann gut mit Eis gekühlt, und bald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem festen Krystallbrei. Man verdünnt dann mit Wasser, kühlt nochmals und saugt die Krystalle ab, die man noch mit kaltem Wasser wascht, schliesslich mit Alkohol und Äther. Der feuchte Körper ist ziemlich lichtempfindlich und färbt sich infolgedessen an seiner Oberfläche und an den Glaswänden dunkel.

Er ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und zersetzt sich, wenn man versucht, ihn beim Umkrystallisieren zu erhitzen. Er wurde bei 100° getrocknet und enthält alsdann, wie die Analyse ergab, noch 1 Mol. Krystallwasser, das bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung des Körpers ausgetrieben wird. Alle Monazine der Leuconsäure zeigen die Eigenschaft Wasser zu binden, ähnlich wie die Leuconsäure selbst mit 5 Mol. Wasser krystallisiert.

In trockenem Zustande ist dieser Körper, wie fast alle die noch zu beschreibenden Azine der Leuconsäure, stark elektrisch, beim Zerreiben im Achatmörser klettert er über den Rand desselben, an Pinsel und Kartenblatt haftet er fest, sodass es schwer hält, ihn aus einem Gefäss ins andere zu bringen.

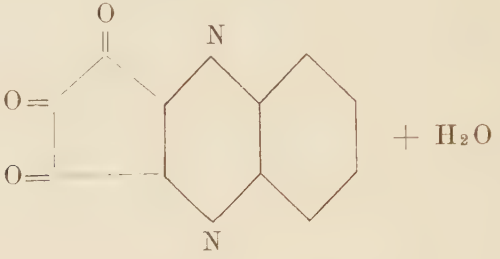
Mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt, ergab die Analyse nachstehende Zahlen:

I. 0,1889 gr Substanz lieferten 0,3963 gr Kohlensäure und 0,0533 gr Wasser.

II. 0,2041 gr ergaben bei 18° und 736,5 mm Druck 21,6 cc Stickstoff.

Berechnet für Leuconsäure-Phenazin H_2O:		Gefunden:
C	57,39%	57,21%
H	2,61 „	3,13 „
N	12,17 „	12,07 „

Er ist also ein Leuconsäure-Phenazin mit einem Molekül Krystallwasser von folgender Konstitution.



Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Leuconsäure-Phen-Tolazin.

Auf oben beschriebenen Körper muss nun noch 1 Mol. eines Orthodamins unter Bildung eines zweiten Azinringes einwirken, und man muss so zu einem gemischten Azin gelangen können. Zu diesem Versuch wurde eine wässerige Lösung von einem Molekül salzsaurem Orthotoluylendiamin bereitet. Da das Leuconsäure-Phenazin nicht in Lösung gebracht werden kann, wurde es mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und allmählich in die sehr verdünnte Lösung des Orthotoluylendiamins eingetragen. Man bemerkt nun, dass sich die Flüssigkeit dunkler gelb färbt, und sodann ein grün gefärbter Körper entsteht. Wie sich nachher ergeben hat, ist der Körper im reinen Zustand aber hellgelb gefärbt, und diese Grünfärbung lässt sich auch vermeiden, wenn man der Lösung essigsaures Natron zufügt und sehr stark verdünnt. Die Flüssigkeit wird dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird der flockige Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

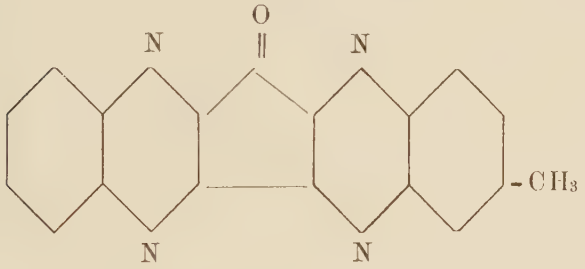
Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, lässt sich jedoch aus Chloroform in schönen gelben Nadeln erhalten und auch mit Alkohol ausfällen. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform wurde immer etwas Alkohol zugesetzt. In diesen Substanzen lässt sich das Chloroform nur bei höherer

Temperatur vollständig austreiben, und sie wurde daher bei 160° getrocknet. Sie war aus Chloroform leicht rein zu erhalten, da etwa unverändertes Monophenazin der Leuconsäure darin ganz unlöslich ist. Die Analyse bestätigte die Bildung eines Phen-Tolazins der Leuconsäure.

I. 0,2092 gr Substanz lieferten 0,5563 gr Kohlensäure,
II. 0,1498 „ „ „ 0,0505 „ Wasser,
III. 0,1573 „ „ „ bei 28° und 739 mm Druck 27,00 cc Stickstoff.

Berechnet für das Phen-Tolazin der Leuconsäure:		Gefunden:
C	72,48%	72,52%
H	3,35 „	3,74 „
N	18,79 „	19,01 „

Dem Körper kommt folgende Konstitution zu:



Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

Leuconsäure-Phenazin trioxim.

Nun wurde der Versuch gemacht, Einwirkungsprodukte von Hydroxylamin auf das Leuconsäure-Phenazin darzustellen. Zu diesem Zweck wurde dasselbe in einen grossen Überschuss einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin suspendiert und hierin ungefähr 6 Stunden lang gekocht. Das hellgelb gefärbte Azin färbt sich hierbei intensiv gelb. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit erkalten lassen, der unlösliche Körper abgesaugt und gut mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther gewaschen. Ähnlich den übrigen Oximen der

Leuconsäure ist auch dieses nur in Sodalösung löslich, in allen übrigen Lösungsmitteln jedoch fast vollkommen unlöslich. Der Körper lässt sich aus der Sodalösung durch Säure wieder ausfällen. Es wurde nun versucht, denselben auf diese Weise zu reinigen. Bald stellte sich aber heraus, dass man durch dieses Verfahren niemals zum Ziele kommen konnte, da das Produkt auch bei ganz vorsichtigem Zufügen von Säure gallertartig ausfällt und in diesem Zustand kaum filtriert, und ebenso schwer von dem gebildeten Kochsalz befreit werden konnte.

Der Körper wurde daher aus reinen Reagentien dargestellt und andauernd mit Hydroxylamin gekocht; man erhält ihn so als krystallines Pulver. Er wurde gut mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen, im Wasserbad getrocknet und analysiert.

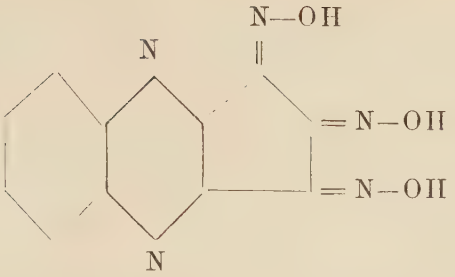
Wenn auch von dem so erhaltenen Produkt keine ganz scharfen Analysen zu erwarten waren, so zeigten doch die erhaltenen Resultate mit genügender Schärfe, dass 3 Hydroxylaminreste in das Azin eingetreten waren, somit alle drei freien Sauerstoffatome ersetzt sind. Da wahrscheinlich noch etwas unverändertes Phenazin, sowie solches, in das nur ein oder zwei Oximgruppen eingetreten waren, vorhanden war, so musste erwartet werden, dass der Gehalt an Stickstoff zu niedrig, der an Kohlenstoff zu hoch gefunden würde, was dann die Analyse auch bestätigte.

I. 0,1537 gr Substanz lieferten 0,2976 gr Kohlensäure und 0,0464 gr Wasser.

II. 0,1415 gr Substanz ergaben bei 28° und 741 mm Druck 34 cc Stickstoff.

	Berechnet für Leuconsäure-Phenazin:			Gefunden:
	Monoxim	Dioxim	Trioxim	Trioxim
C	—	54,54	51,36	52,73 %
H	—	—	2,72	3,36 „
N	18,50	23,14	27,23	26,69 „

Der neue Körper ist also ein Leuconsäure-Phenazintrioxim von folgender Konstitution:



In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit brauner Farbe.

Leuconsäure-Diphenazin.

Derselbe Versuch, der mit Naphtylendiamin und Leuconsäure gemacht worden war, wurde nun mit salzsaurem Phenylendiamin und Leuconsäure ausgeführt.

Bringt man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Leuconsäure mit 2 Mol. salzsaurem Orthophenylendamin zusammen, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar; nach einiger Zeit jedoch beginnt sich ein gelbgrüner Körper abzuscheiden, der bald die Flüssigkeit mit dichten Flocken erfüllt, die sich aber fortwährend dunkler färben, bis sie zuletzt braun sind. Zuerst wurde angenommen, dass das zuerst gebildete, gelbe Produkt das Monophenazin wäre, das alsdann erst in das dunkler gefärbte Diphenazin überginge. Wie sich jedoch später herausgestellt hat, ist das reine Diphenazin rein gelb gefärbt, nur bedeutend intensiver als das Monophenazin. Das Braunwerden der Substanz rührt wahrscheinlich von einer eigenen Kondensation des Ortho-Phenylendiamins her.

Um dies zu vermeiden, musste die Flüssigkeitsmenge, wenn 3—4 gr Leuconsäure angewendet waren, mindestens 1 Liter betragen, ausserdem musste etwas essigsaures Natron zugesetzt werden. Auf diese Weise erhält man den Körper fast ganz gelb. Man lässt dann einige Stunden stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser.

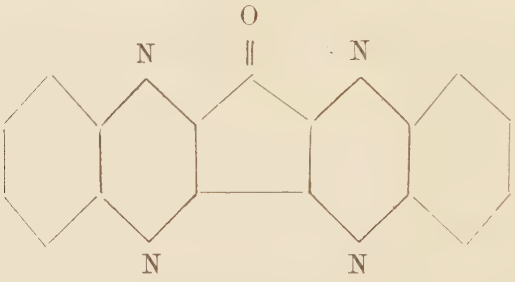
Das neue Azin ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform löslich, aus dem es hingegen in prachtvoll

intensiv gelben verfilzten Nadeln erhalten wird. Es verliert erst bei 150—160° sein Chloroform vollständig und zeigt dann auch stark elektrische Eigenschaften. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1728 gr lieferten 0,4532 gr Kohlensäure und 0,0554 gr Wasser.

II. 0,1766 gr ergaben bei 22° und 737 mm Druck 31,20 cc Stickstoff.

Die Analyse zeigt, dass sich das Diphenazin der Leuconsäure thatsächlich gebildet hat, dem folgende Formel zukommt:



Berechnet für Leuconsäurediphenazin:		Gefunden:
C	71,83%	71,52%
H	2,82 „	3,55 „
N	19,72 „	19,91 „

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

Leuconsäure-Diphenazin-Hydrazon.

Nun muss sich in dem soeben beschriebenen Diazin das letzte freie Sauerstoffatom durch den Rest des Phenylhydrazins ersetzen lassen.

Erwärmt man zu diesem Zweck das Leuconsäure-Diphenazin in einem grossen Überschuss von freiem Phenylhydrazin, so löst sich dasselbe zunächst unter Rotfärben darin auf und nach einiger Zeit krystallisiert ein dunkelrot gefärbter Körper.

Nun wurde mit Alkohol etwas verdünnt und noch 2 bis 3 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man noch mit etwas mehr Alkohol und

saugt die Krystalle ab. Im Filtrat lässt sich nur noch wenig durch Wasser aus der zuvor angesäuerten Lösung ausfällen.

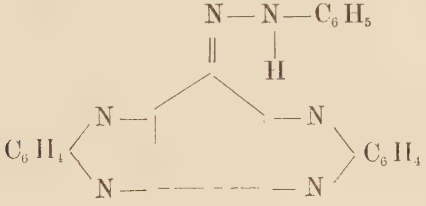
Der neue intensiv rot gefärbte Körper wird mit etwas Alkohol und Äther, in dem er wenig löslich ist, gewaschen und aus Chloroform, das sich als das beste Krystallisationsmittel erwies, umkrystallisiert, dem man noch etwas Alkohol zufügt. Er bildet, hieraus krystallisiert, schwere, sandige Krystalle von rotvioletter Farbe, die dann bedeutend schwerer löslich geworden sind. Er wurde bei 150—160° getrocknet und mit Bleichromat verbrannt. Die Analyse ergab nun, dass sich das Hydrazon des Diphenazins gebildet hat.

I. 0,1878 gr Substanz lieferten 0,5060 gr Kohlensäure und 0,0745 gr Wasser.

II. 0,1443 gr Substanz lieferten bei 25° und 742 mm Druck 29 cc Stickstoff.

Berechnet für Leuconsäurediphenazinhydrazon:		Gefunden:
C	73,79%	73,48%
H	3,74 „	4,33 „
N	22,46 „	22,57 „

Er erhält folgende Konstitution:



In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit gelbbrauner Farbe löslich.

Versuche zur Darstellung von Azinen der Thiokrokon- und Krokonaminsäure.

Bekanntlich entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung von krokonsaurem Kali die Thiokrokonsäure.[1]) Doch ist dieselbe nicht frei von Krokonsäure zu erhalten. Man kann beide Produkte durch ihre Baryumsalze trennen, da das thiokrokonsaure Baryum in Salzsäure löslich ist, zum Unterschied von demselben Salz der Krokonsäure. Doch fällt, nachdem man das krokonsaure Baryum auf diese Weise abgeschieden hat, auf Zusatz von essigsaurem Natron das Salz der Thiokrokonsäure aus.

Es wurde nun versucht, das Azin derselben darzustellen, indem zunächst das thiokrokonsaure Baryum mit Schwefelsäure zersetzt wurde. Der schwefelsaure Baryt wurde abfiltriert und die Lösung mit salzsaurem Orthotoluylendiamin versetzt. Dann scheidet sich sofort ein brauner Körper ab, der jedoch nach verschiedenen Untersuchungen als ein Gemenge erkannt wurde, dessen Trennung nicht gelungen ist. Vielleicht reagiert ein Teil der Thiokrokonsäure derartig, dass der Schwefel mit den beiden Wasserstoffatomen einer Amidogruppe als Schwefelwasserstoff austritt.

Bei weiteren Untersuchungen wurde gefunden, dass die Thiokrokonsäure überhaupt nie von Krokonsäure frei zu erhalten ist, da sie in Lösung immer in Krokonsäure übergeht.

Versetzt man nämlich das in verdünnter Salzsäure gelöste Baryumsalz der Thiokrokonsäure, nachdem man, wie oben beschrieben, das krokonsaure Baryum abgeschieden hat, wieder mit Chlorbaryum, so fällt nach kurzer Zeit immer wieder krokonsaurer Baryt aus; filtriert man von diesem ab, so kann

[1]) B. B. 19. 772.

derselbe Versuch stets mit demselben Erfolg wiederholt werden. Aus diesen Gründen wurde denn auch die Darstellung dieses Azins aufgegeben.

Auch bei der Krokonaminsäure[1]) wurden keine günstigeren Resultate erzielt.

Dieselbe entsteht, wenn das Diamilid der Krokonsäure mit Ammoniak erwärmt wird; sie scheidet sich dann beim Eindampfen dieser Lösung in Form ihres Ammoniaksalzes in roten Nadeln aus.

Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit salzsaurem Orthotoluylendiamin, so scheidet sich ein schwarzes Azin aus, das bald als ein Gemisch erkannt wurde.

Möglicherweise tritt auch hier teilweise die Imidgruppe mit zwei Wasserstoffatomen einer Amidogruppe unter Bildung von Ammoniak aus. Da die beiden Körper sich nicht trennen liessen, und die Krokonaminsäure kein leicht zu erhaltender Körper ist, musste auf die weitere Untersuchung Verzicht geleistet werden.

---

[1]) B. B. 19. 772.

Rückblick und Untersuchung der Konstitution der Krokonsäure.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt worden ist, ist die Konstitution der Krokonsäure bis jetzt insoweit sicher gestellt, dass sie bestimmt einen Fünfring darstellt. Dass sie nur das einfache Molekül $C_5 O_5 H_2$ darstellt, muss auch als feststehend angenommen werden, da sich nur ein- und zweibasische Salze darstellen lassen, während doch bei dem doppelten Molekül drei- und vierbasische entstehen müssten.

Sie enthält nun 2 Hydroxylgruppen, deren Stellung zu einander noch nicht bewiesen ist. Sie können entweder in benachbarter Stellung stehen, oder aber durch ein Sauerstoffatom getrennt sein.

Die durch Wegoxydieren dieser zwei noch vorhandenen Wasserstoffatome aus der Krokonsäure entstehende Leuconsäure ist sicher ein Pentaketopentamethylen, dem deshalb auch nicht die doppelte Formel zukommt, da sich sämtliche 5 Sauerstoffatome leicht ersetzen lassen, was nicht der Fall wäre, wenn bei dem doppelten Molekül, 2 Sauerstoffatome, miteinander verbunden, sich gegenseitig absättigen würden, und demgemäss nicht als Ketonsauerstoffe reagieren könnten. Die verschiedenen in dieser Arbeit, und auch schon früher von Nietzki und Benkiesser dargestellten, penta Substitutionsprodukte beweisen dies genügend.

Das Reduktionsprodukt der Krokonsäure, das Krokonsäurehydrür, ist durch diese Arbeit als ein Produkt fesetgestellt worden, das nur ein Wasserstoffatom mehr enthält, als die Krokonsäure, und dem daher nach dem Gesetz der paren Atomzahlen das doppelte Molekül, also $C_{10} H_6 O_{10}$ zuerteilt werden muss. Daher muss eine pinakonartige Bindung zweier Sauerstoffatome, wie bei dem Chinhydron, angenommen werden. Es enthält noch ein Sauerstoffatom in jeden Kern, und ist daher der Bildung eines Hydrazons noch fähig, wie es dies auch in Wirklichkeit thut. Da jedoch keine benachbarten

Sauerstoffatome mehr vorhanden sind, so ist es nicht imstande, ein Azin zu bilden.

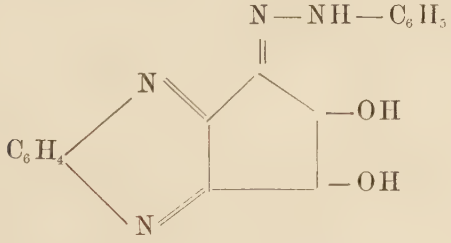
Die früher mit dem Krokonsäurehydrür isomer angenommene, durch schweflige Säure und Krokonsäure entstehende Hydrokrokonsäure ist durch diese Arbeit als nicht existierend nachgewiesen worden; aber dieser Körper ist eine Sulfosäure, dessen Schwefelgehalt früher übersehen wurde.

Der Körper, der durch Behandlung von rhodizonsaurem Natron mit Alkali entsteht, muss nach seiner Bildungsweise als ein Reduktionsprodukt der Krokonsäure mit 4 Wasserstoffatomen angesehen werden.

Mit demselben konnten bis jetzt keine weiteren Versuche angestellt werden, da es überaus unbeständig ist und leicht in Krokonsäure übergeht und die Beschaffung des Materials zu schwierig und kostspielig ist.

Es erübrigte nun noch nachzuweisen, in welcher Stellung die beiden Hydroxylgruppen in der Krokonsäure stehen.

Zu diesem Zweck versuchte ich folgenden Weg einzuschlagen. Das in dieser Arbeit dargestellte Phenazin der Krokonsäure sollte mit Phenylhydrazin ein Hydrazon



geben, also das letzte Sauerstoffatom ersetzt werden. Oxydiert man diesen Körper zu einem Derivat der Leuconsäure, so muss der nun entstehende Körper, falls die neugebildeten Ketongruppen sich mit einem Ortho-Diamin kondensieren, also ein Azin bilden, die beiden Ketongruppen in Orthostellung haben; bildet er dies nicht, so war als wahrscheinlich anzunehmen, dass dieselben durch ein Sauerstoffatom getrennt sind, und folglich müssen dann auch die Hydroxylgruppen der Krokonsäure in den gefundenen Stellungen stehen.

Zur praktischen Ausführung dieses Planes wurde 1 Mol. des Phenazins der Krokonsäure mit 1 Mol. salzsaurem Phenyl-

hydrazin in alkoholischer Lösung behandelt. Das Azin löst hierbei wenig auf, aber beim Erhitzen am Steigrohr auf dem Wasserbade färbt sich die Flüssigkeit tiefrot. Wurde noch ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so fand man dann am Boden eine rotbraune Substanz abgesetzt, die abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Im Filtrate kann durch Zusatz von Wasser noch ein Teil ausgefällt werden.

Der Körper ist in Eisessig und Chloroform mit intensiv roter Farbe löslich. Aus Eisessig krystallisiert er derb Krystallin, aus Chloroform in feinen, filzigen Nadeln. Lässt man die Chloroformlösung auf einem Uhrglas verdunsten, so hinterbleibt ein bei auffallendem Licht farbstoffartig, metallisch grün glänzender Rückstand. Der Körper wurde zur Analyse mehrfach aus Chloroform unkrystallisiert und dann bei 160° getrocknet.

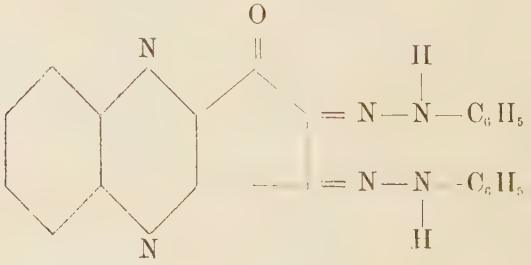
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1465 gr Substanz lieferten 0,3747 gr Kohlensäure und 0,0587 gr Wasser.

II. 0,1398 gr Substanz ergaben bei 29° Temperatur und 739 mm Druck 27,10 cc Stickstoff.

Berechnet für Monohydrazon $C_6H_4—N_2C_5(OH)_2N—NH—C_6H_5$:		Für Dihydrazon.	Gefunden:
C	67,10%	70,40%	69,76%
H	3,94 „	4,08 „	4,45 „
N	18,42 „	21,43 „	21,40 „

Aus der Analyse geht nun hervor, dass nicht ein, sondern zwei Sauerstoffatome durch den Rest des Phenylhydrazins ersetzt worden sind, dass das Phenylhydrazin also das Azin oxydiert hat, und es ist ein Körper entstanden, der als Leucon-säure-Phenazindihydrazon anzusprechen ist, von folgender Konstitutionsformel:



Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Um über diesen Körper vollständig klar zu sein, wurde auf ihn konzentrierte Salpetersäure einwirken lassen. Dieselbe oxydiert ihn jedoch, wie zu erwarten war, nicht, sondern färbt ihn ohne Gasentwicklung violett, was wohl daher kommt, dass alle diese Körper mit konzentrierten Säuren gefärbte Salze bilden.

Nun wurde noch der Versuch gemacht, Anilin auf das Phenazin einwirken zu lassen, von dem man hoffen konnte, dass es nur das freie Sauerstoffatom allein ersetzt. Doch konnte hiermit kein krystallisierbarer Körper erhalten werden, da das Phenazin in Anilin unlöslich ist und die Substanz bei stärkerem Erhitzen ein wenig vertrauenerweckendes Aussehen annimmt. Somit konnte auf diesem Wege das gesetzte Ziel nicht erreicht werden.

Es sei hier noch erwähnt, wie leicht sowohl Krokonsäure in Leuconsäure und Leuconsäure in Krokonsäure übergeht.

Wie Phenylhydrazin hier gewirkt hat, so wirkt noch stärker Hydroxylamin; denn alle Einwirkungsprodukte, die bis jetzt mit Hydroxylamin und Krokonsäure erhalten wurden, haben sich als Derivate der Leuconsäure erwiesen.

Andererseits ein umgekehrter Versuch. Leuconsäure giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag; kocht man jedoch diese Lösung kurze Zeit, so fällt krokonsaurer Baryt aus, jener charakteristische Niederschlag.

Nur ist etwas überraschend, dass bei dem beschriebenen Dihydrazon nur 2 Sauerstoffatome durch den Phenylhydrazinrest ersetzt sind. Doch hat auch Haanen, der auf Krokonsäure 5 Mol. Phenylhydrazin einwirken liess, nur ein Tetrahydrazon der Leuconsäure erhalten können. Ferner gelingt es in der Krokonsäure für gewöhnlich nicht, das dritte Sauerstoffatom durch Anilin zu ersetzen. Bringt man 1 Mol. krokonsaures Kali selbst mit einem sehr grossen Überschuss von salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung zusammen und kocht einige Stunden, so bildet sich stets nur das Dianilid der Krokonsäure.

Zusammenstellung der Resultate.

1. a) Das Krokonsäurehydrür von Nietzki enthält nicht 4, sondern 3 Wasserstoffatome, ist also ein Pinakon und hat die doppelte Formel $[C_5 O_2 (OH)_3]_2$.
   b) Es bildet ein Hexa-Acetylprodukt.
2. Bei der Behandlung des krokonsauren Kalis mit schwefliger Säure entsteht kein Reduktionsprodukt, sondern 2 Sulfosäuren.
3. Die Krokonsäure bildet ein Naphtazin, durch dessen Oxydation zwei Körper entstehen.
4. Die Leuconsäure liefert ein Dinaphtazin, das durch Kochen mit Anilin in ein
5. Anilid des Dinaphtazins der Leuconsäure übergeht.
6. Die Krokonsäure liefert ein Phenazin, das durch Oxydation in ein
7. Monophenazin der Leuconsäure übergeht.
8. Dieses liefert mit Ortho-Toluylendiamin ein Phen-Tolazin der Leuconsäure.
9. Die Leuconsäure giebt mit 2 Mol. Orthophenylendiamin ein Diphenazin, welches mit Phenylhydrazin ein
10. Leuconsäure-Diphenazinhydrazon liefert.
11. Leuconsäure-Monophenazin giebt mit Hydroxylamin ein Leuconsäure-Monophenazintrioxim.
12. Krokonsäurephenazin liefert durch Einwirkung von Phenylhydrazin ein Leuconsäure-Monophenazindihydrazon.